

脂肪酸分离技术研究进展

程瑾¹, 李澜鹏¹, 罗中², 曹长海¹

(1. 中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院, 辽宁大连116045; 2. 大连知微生物科技有限公司, 辽宁大连116000)

摘要:脂肪酸作为一种重要的工业原料, 市场需求量大, 混合脂肪酸的分离提纯技术成为制约其发展的重要因素。综述了近年来国内外脂肪酸分离技术研究进展, 重点论述了高速逆流色谱法、分子蒸馏法、超临界CO₂萃取法和脂肪酶辅助法等新型分离技术, 同时比较了各种分离技术的优点、存在的问题, 并对今后的发展方向做出了展望。

关键词:脂肪酸; 分离; 高速逆流色谱法; 分子蒸馏法; 超临界CO₂萃取法; 脂肪酶辅助法

中图分类号: TQ645.6; TQ028 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-7969(2018)11-0049-05

Progress in separation of fatty acids

CHENG Jin¹, LI Lanpeng¹, LUO Zhong², CAO Changhai¹

(1. Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Dalian 116045, Liaoning, China; 2. Dalian Chivy Biotechnology Co., Ltd., Dalian 116000, Liaoning, China)

Abstract: As important industrial raw materials, fatty acids have great market demand. The separation technology of mixed fatty acids has become an important factor restricting its development. The research progress in separation technologies of fatty acids at home and abroad in recent years were reviewed, and high-speed counter-current chromatography, molecular distillation, supercritical CO₂ extraction and lipase-assisted method were emphasized. Also, the advantages and problems of various separation technologies were pointed out and compared. Further, the development direction of the separation technology of fatty acids in the future was prospected.

Key words: fatty acid; separation; high-speed counter-current chromatography; molecular distillation; supercritical CO₂ extraction; lipase-assisted method

脂肪酸是指一端含有一个羧基的长脂肪族碳氢链有机物。自然界中脂肪酸大多以甘油酯形式存在, 天然存在的游离脂肪酸较少。大豆油、菜籽油等很多植物油水解都会产生混合脂肪酸, 原料不同, 生成的混合脂肪酸中各组分的含量也会有差异。这些混合脂肪酸中, 有很多经济价值较高的成分, 特别是不饱和脂肪酸, 例如油酸、亚油酸可用于生产环氧基增塑剂^[1]; α -亚麻酸是人体必需脂肪酸, 被广泛用于医药、保健品等领域^[2]。若能将混合脂肪酸中具有高附加值的组分单独分离出来加以利用, 具有重

要的经济意义。

目前, 常规的分离脂肪酸的方法有减压精馏法、溶剂萃取法、尿素包合法、低温结晶法等, 但这些常规分离方法均存在分离纯度不高、溶剂消耗量大等问题。为解决传统技术存在的问题, 近年来, 许多科研工作者开发了多种新型分离技术, 如高速逆流色谱法、分子蒸馏法、超临界CO₂萃取法、脂肪酶辅助法等。本文重点综述了这些新型的脂肪酸分离技术的研究进展, 同时指明今后脂肪酸分离技术的发展方向, 为以后的实验及实际生产过程提供理论依据。

1 传统分离技术

传统分离饱和脂肪酸及不饱和脂肪酸的技术主要包括减压精馏法、溶剂萃取法、低温结晶法、尿素包合法、吸附分离法等。各种脂肪酸传统分离技术的优缺点及适用范围对比见表1。

收稿日期: 2018-02-15; 修回日期: 2018-03-23

作者简介: 程瑾(1988), 女, 工程师, 硕士, 研究方向为生物质资源催化转化(E-mail) chengjin.fshy@sinopec.com。

通信作者: 李澜鹏, 高级工程师(E-mail) lilanpeng.fshy@sinopec.com。

表1 脂肪酸传统分离技术对比^[3-8]

分离技术	工艺特点	优点	缺点	适用范围	技术水平
减压精馏法	根据组分沸点差异分离	工艺流程简单,设备投资低,产品色泽好、纯度高	高温下操作容易引起热敏性物料变质	饱和脂肪酸含量较高的混合脂肪酸	工业应用
溶剂萃取法	根据各组分溶解度差异分离	纯度高、溶剂费用低、防止脂肪酸降解	溶剂回收、损耗问题	范围广	工业应用
低温结晶法	根据各组分熔点不同分离	操作简单、设备费用低、溶剂廉价易得且在低温条件下不饱和脂肪酸不易变质	结晶温度一般较低,冷耗较大,需要回收大量溶剂且分离效率不高	饱和脂肪酸与不饱和脂肪酸的分离	工业应用
尿素包合法	根据不同饱和度的差异分离	条件温和、成本低、适合规模生产	溶剂消耗、回收及污染的问题	不同饱和度脂肪酸的分离	工业应用
吸附分离法	吸附剂选择性差异	分离效果好、产品纯度高	洗脱剂容易污染产品且分离规模较小	多不饱和脂肪酸分离	工业应用

传统分离方法大多操作简单、成本低,但由于脂肪酸的热敏性及脂肪酸组成的复杂性,传统分离方法存在一定的局限性。基于这些问题,一些新型的分离技术不断地发展起来,如高速逆流色谱法(HSCCC)^[9]、分子蒸馏法、超临界CO₂萃取法和脂肪酶辅助法等。

2 新型分离技术

2.1 高速逆流色谱法

高速逆流色谱是一种液液分配色谱,其固定相和流动相均为液体,因此不会产生固体载体所造成的吸附损耗问题。Cao等^[10]对HSCCC分离纯化的葡萄籽油成分进行了分离研究,得到了纯度为99%以上的亚油酸。Hammann等^[11]利用HSCCC和气质联用技术分离提纯亚历山大藻油脂肪酸。首先将得到的藻油进行酯交换,然后利用HSCCC进行分离。结果表明,在未分级样品中HSCCC能够分离提纯出20种含量较高的脂肪酸,如豆蔻酸、油酸、棕榈酸和 α -亚麻酸等。

利用高速逆流色谱分离的关键是寻找良好的溶剂系统,使待分离的物质在两相中的分配系数为0.5~2。孙磊等^[12]选择正己烷-乙腈溶剂系统(体积比1:1)对共轭亚油酸进行分离。下相为固定相,上相为流动相。操作条件为温度35℃、流速4 mL/min、转速860 r/min,固定相的保留率为72.8%。荣辉等^[13]采用HSCCC与蒸发光检测器联用技术分离纯化微小小球藻*Chlorella minutissima*中的EPA。采用乙腈-正庚烷-乙酸-甲醇(体积比5:4:1:1)的两相溶剂系统进行分离。最佳的分离条件为转速913 r/min、流速3.0 mL/min、分离温度21℃,EPA的纯度达到90%以上。Li等^[14]研究通过HSCCC从酯交换鱼油中分离纯化十六碳四烯酸甲酯,采用正己烷-甲醇-水(体积比350:175:2)

的溶剂系统进行分离纯化。发现鱼油中大多数脂肪酸为多不饱和脂肪酸,HSCCC可以很好地分离十六碳四烯酸甲酯,其中15~18 min中脂肪酸甲酯的分离纯度高达78%。

HSCCC具有成本低廉、操作简单和易于放大的优点。相比于其他的色谱分离方法,HSCCC由于采用液体溶剂作固定相,在目标成分的高纯度分离纯化和制备方面有巨大的优势。但HSCCC技术需要经过多次实验,才可以筛选出合适的溶剂系统,溶剂消耗量大,灵敏度不高。在分析化学的基础上,人们进一步研究开发出了pH区带精制逆流色谱等技术^[15],pH区带精制逆流色谱具有进样量高、分离纯化后所得的物质纯度高以及溶剂系统较容易优化的特点。总之,随着液相色谱理论研究的不断深入以及技术的不断发展,HSCCC在脂肪酸等生物大分子的分离纯化领域将发挥越来越重要的作用。

2.2 分子蒸馏法

分子蒸馏法利用混合物组分的分子运动平均自由程的不同进行分离,使液体在远低于其沸点的温度下进行蒸馏的精馏分离方法。

孙磊^[16]对高碳脂肪酸芥酸的分子蒸馏工艺技术进行了研究。当进料速率100 g/h、蒸馏温度210℃、系统压强8 Pa、预热温度80℃、刮膜转速85 r/min时,其分子蒸馏效果达到最佳。孙红翠^[17]采用分子蒸馏技术对芥酸进行了分离提纯研究,在优化小试工艺的基础上,得到了中试条件下芥酸收率52%,纯度高达90%以上。王飞等^[18]采用响应面法分析了核桃毛油中游离脂肪酸的蒸馏条件。实验预测酸值(KOH)为0.3619 mg/g,通过实验验证酸值(KOH)为0.39 mg/g,且维生素E含量基本未变化,可达到一级核桃油标准对酸值的要求,产品纯度较高。

林文等^[19]分别采用甲酯化-分子蒸馏法及直接分子蒸馏法去除米糠毛油中的游离脂肪酸。前者产品酸值(KOH)0.14 mg/g,谷维素总回收率为98.4%,后者产品酸值(KOH)0.44 mg/g,谷维素回收率91.6%。两种方法对比,前者虽然步骤较多,但蒸馏温度低,谷维素损失少,因此更具有优势。吕宗莹等^[20]采用刮膜式分子蒸馏装置对C₂₂-三酸二丁一甲酯进行提纯。在蒸馏压力40 Pa、蒸馏温度120℃下进行分子蒸馏,得到C₂₂-三酸二丁一甲酯的含量可达95.6%,收率为85.0%。采用该装置提纯C₂₂-三酸二丁一甲酯,蒸馏温度低,产品不易被氧化。王昌禄等^[21]采用分子蒸馏技术纯化亚油酸,在蒸馏温度180℃、蒸馏压力0.3 Pa、进料速率60 mL/h、刮膜器转速300 r/min的条件下得到亚油酸的纯度为91.6%,四级分子蒸馏后亚油酸纯度为93.5%,单级收率从92.67%降低至49.45%。

分子蒸馏法属于物理过程,操作温度低且受热时间短,可有效防止多不饱和脂肪酸受热氧化分解,对热敏性脂肪酸的分离具有天然的优势。但是分子蒸馏需要高真空设备,能耗相对较高,生产成本低,且难以分离相对分子质量相近的脂肪酸,应用具有一定的局限性。

2.3 超临界CO₂萃取法

超临界CO₂技术具有选择性专一、容易分离、无溶剂残留和化学惰性等优点。因为其操作条件温和,不影响萃取物的性质,对产品和环境均无污染,从而成为近几年研究的热点。

在临界点附近,温度或者压力的微小变化都会引起溶解度的很大变化,因此了解超临界CO₂萃取过程中的相变情况以及相平衡基础研究,有助于其工艺条件的选择,在一定程度上可以促进超临界CO₂萃取技术的工业化发展。陈颖娣^[22]对超临界CO₂与脂肪酸乙酯体系的相平衡进行了研究。研究表明,不饱和脂肪酸的碳链长短、双键数目越接近,其分配系数越接近。采用修正的Chrastil方程验证实验结果,得到脂肪酸乙酯在超临界CO₂中溶解度的关联式,该式预测的溶解度与实测值相对误差为3.69%。

López等^[23]研究利用超临界CO₂萃取法从节旋藻油中提取亚麻酸。在60℃和35 MPa的条件下,得到纯度35.5%的亚麻酸。段一凡等^[24]考察了超临界CO₂萃取茶叶籽不饱和脂肪酸的工艺条件,发现萃取压力对茶叶籽不饱和脂肪酸萃取收率影响最显著。同时萃取压力并非越高越好,而是在25 MPa

左右的收率最高,说明高萃取压力会使产物中杂质增加,反而使收率有所降低。当CO₂流量20~30 kg/h、萃取压力25 MPa、萃取温度45℃、分离温度55℃、萃取时间165 min时,不饱和脂肪酸收率为8.77%,不饱和脂肪酸纯度为80.3%。张小伟^[25]利用超临界CO₂萃取法萃取核桃中油酸,核桃油酸的萃取率可达54.24%,萃取率高,无杂质残留。与其他提取方法相比,超临界CO₂萃取技术工艺先进、技术成熟、操作简单,可实现萃取、分离二合一。

杨亦文等^[26]研究了超临界流体萃取分离DHA-EE和EPA-EE的纯度,以极性相反的C₁₈柱和硅胶柱为固定相,发现硅胶柱得到的产品(EPA+DHA)纯度更高,而C₁₈柱更有利于DHA-EE和EPA-EE的分离,且随着进样量的增加,硅胶柱分离效果下降,说明硅胶柱分离能力有限,最终提出了把C₁₈柱和硅胶柱与超临界流体萃取结合起来的分离方案,可以很好地分离EPA与DHA。

CO₂无污染、价格低廉、资源充足,同时其临界温度(临界温度31.3℃,临界压力7.374 MPa)低且是化学惰性的物质,是一种很好的萃取溶剂,因此常常选择CO₂为萃取剂,用来分离热敏物质和易氧化物质^[27]。但超临界CO₂萃取法很难将相对分子质量相近的脂肪酸及其单烯、二烯酸分开。另外,抽提器压力很高,需要经常进行高压泵和回收设备的养护,成本较高。

2.4 脂肪酶辅助法

脂肪酶辅助法主要是根据脂肪酶的专一性、位置选择性或酰基选择性,经过水解^[28]、酯交换和酯化反应等得到高浓度的脂肪酸,再辅助其他分离纯化技术进行产品的分离富集。

饱和及低不饱和的脂肪酸的直链结构不存在位阻作用或位阻较低,较易被水解。脂肪酶水解法是在酶的作用下,将甘油酯上饱和及低不饱和脂肪酸水解下来,从而提高甘油酯中多不饱和脂肪酸(EPA和DHA)的含量。Pan等^[29]利用毕赤酵母全细胞催化鱼油选择性水解,富集得到EPA和DHA含量分别为24.1%和30.9%。Rupani等^[30]采用4种市售的脂肪酶(褶皱假丝酵母脂肪酶、洋葱假单胞菌脂肪酶、荧光假单胞菌脂肪酶和米黑根毛霉脂肪酶)水解亚麻籽油提取 α -亚麻酸。发现只有褶皱假丝酵母脂肪酶能选择性地水解亚麻籽油,得到富集的 α -亚麻酸。脂肪酶水解法工艺简单,得到的产物为多种甘油酯的混合物。

Valverde等^[31-32]在脂肪酶Lipozyme TL IM添

加量为 20%、35℃、异丁醇溶剂体系中反应 10 h,金枪鱼油中的 DHA 含量从 22% 增至 69%,回收率达到 70%;而用脂肪酶 QLG、异丁醇溶剂体系中 20℃ 反应 48 h,得到 EPA 含量为 38.6%,回收率为 81.6%。李金章等^[33]以脂肪酶 K 催化鱼油与乙酯型鱼油反应,在底物摩尔比 2:1、酶添加量 6%、反应温度 40℃ 条件下反应 18 h,得到的甘油酯型鱼油中 EPA 与 DHA 的总含量为 45.6%。

Hong 等^[34]利用脂肪酶 Lipozyme RM IM 催化鱼油游离脂肪酸与乙醇在填充床反应器中进行反应,在反应温度 20℃、初始水含量 1.0%、游离脂肪酸与乙醇摩尔比 1:5 的条件下反应 1.5 h,得到 DHA 含量为 70% 的游离脂肪酸,收率为 87.0%。Miranda 等^[35]用

Novozym 435 脂肪酶催化鱼油与甘油反应,获得 EPA 和 DHA 含量分别为 11.3%、69.7%,收率为 50%。

脂肪酶辅助法反应条件温和,产品质量稳定,是一种有发展前景的脂肪酸分离方法。但该方法反应环境相对复杂,反应方向较难控制,产物一般为多种甘油酯的混合物,而天然鱼油是甘油三酯型。因此,需要结合其他分离纯化技术,对酯化产物进行分离,以获得高纯度的 EPA 和 DHA 甘油三酯。

综上所述,对几种脂肪酸的新型分离技术进行了汇总,见表 2。从表 2 可以看出,几种新型分离方法均有各自的优缺点及适用范围。同时高速逆流色谱法、分子蒸馏法、脂肪酶辅助法均处于实验室阶段,超临界 CO₂ 萃取法技术水平达到工业应用。

表 2 脂肪酸新型分离技术对比

新型分离技术	工艺特点	优点	缺点	适用范围	技术水平
高速逆流色谱法	根据两液相中分配系数的差异分离	成本低廉、操作简单和易于放大	需筛选溶剂、溶剂消耗量大	范围广	实验室阶段
分子蒸馏法	根据分子的平均自由程不同分离	操作温度低、受热时间短	需要高真空设备、能耗较高、处理量小	热敏性物料	实验室阶段
超临界 CO ₂ 萃取法	根据超临界下溶解度不同分离	选择性专一、易分离、无溶剂残留和化学惰性	使用高压泵,成本较高	热敏性物料、易氧化物料	工业应用
脂肪酶辅助法	脂肪酶浓缩脂肪酸结合其他分离技术	反应条件温和、产品质量稳定	结合其他分离技术使用	多不饱和脂肪酸	实验室阶段

3 结束语

脂肪酸作为一种重要的工业原料和油脂化工的基础原料,市场需求量增长迅速,对产品纯度要求更高。混合脂肪酸的分离提纯技术是制约其发展的重要因素,其分离技术研究的关键是提高分离效率和产品纯度,以实现放大和工业化。

传统的分离技术因为不饱和脂肪酸损失大、收率低,脂肪酸分离不完全等问题,在应用过程中受到限制。新型分离技术高速逆流色谱法具有成本低廉、操作简单的优点,但是溶剂消耗量大,灵敏度低;分子蒸馏法蒸馏温度低且受热时间短,可有效防止多不饱和脂肪酸受热氧化分解,但难以分离相对分子质量相近的脂肪酸,应用时存在一定的局限性;超临界 CO₂ 萃取法适用于热敏物质和易氧化物质的分离,但设备投资大、处理量小,限制了其放大生产;脂肪酶辅助法反应条件温和,产品质量稳定,是一种具有广泛应用前景的新型分离技术。综上所述,各种分离方法均有各自的优缺点及适用范围,在实际的脂肪酸分离纯化生产过程中,应根据原料组成、分离目的合理选择分离方法,或优化组合两种或多种分离方法使用。今后,脂肪酸分离技术的发展方向,

主要是对新型分离技术的研究,重点在开发新的脂肪酶以及探索脂肪酶结合其他分离技术进行脂肪酸的深度分离纯化。

参考文献:

- [1] 孟继国,王乃忠. 一种高环氧值环保型增塑剂生产工艺:CN102503912A[P]. 2012-06-20.
- [2] 吴俏瑾,杜冰,蔡尤林,等. α -亚麻酸的生理功能及开发研究进展[J]. 食品工业科技, 2016, 37(10):386-390.
- [3] 余国艳,聂勇,吴昂山,等. 生物柴油中 C16 甲酯与 C18 甲酯的减压精馏[J]. 化学工程, 2011, 39(2):6-9.
- [4] 翟量,沈立荣. 富含 EPA 微藻油超声波辅助溶剂法提取工艺优化及脂肪酸成分分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(2):809-815.
- [5] 雍梁敏,王丽蓉,刘石生. 冷冻结晶法分离橡胶籽油中多不饱和脂肪酸的研究[J]. 食品工业, 2014, 12(7):189-192.
- [6] 陶川东,鲁厚芳,梁斌. 尿素包合法分离麻疯树籽油脂脂肪酸甲酯的研究[J]. 中国油脂, 2013, 38(5):64-68.
- [7] 胡伟,李湘洲,吴志平,等. 响应面法优化尿素包合油茶籽油中油酸工艺研究[J]. 中国油脂, 2011, 36(1):17-21.
- [8] 张春艳,田友维,龙云飞,等. 利用负载银离子的 D72 树

- 脂分离纯化蚕蛹油中 α -亚麻酸[J]. 中国油脂, 2009, 34(8):36-39.
- [9] 张荣劲, 杨义芳. 高速逆流色谱分离天然产物的溶剂体系选择[J]. 中草药, 2008, 39(2):298-303.
- [10] CAO X, ITO Y. Supercritical fluid extraction of grape seed oil and subsequent separation of free fatty acids by high-speed counter-current chromatography [J]. J Chromatogr A, 2003, 1021(1/2):117-124.
- [11] HAMMANN S, TILLMANN U, SCHRÖDER M, et al. Profiling the fatty acids from a strain of microalgae *Alexandrium tamarense* by means of high-speed counter-current chromatography and gas chromatography coupled with mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2013, 1312(17):93-103.
- [12] 孙磊, 李杰梅, 王冬梅, 等. 应用 QuikPrepHSCCC 系统实现共轭亚油酸及其异构体的分离[J]. 分析实验室, 2008, 27(s1):253-255.
- [13] 荣辉, 林祥志, 王龙梅, 等. 利用高速逆流色谱分离纯化微小球藻 *Chlorella minutissima* 中的 EPA[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2014, 41(3):83-87.
- [14] LI D L, MARKUS S, WALTER W. Isolation of 6,9,12,15-hexadecatetraenoic fatty acid(16:4n-1) methyl ester from transesterified fish oil by HSCCC[J]. Chromatographia, 2012, 75(1):1-6.
- [15] 童胜强. 高速逆流色谱分离手性药物以及 pH 区带精制逆流色谱的应用基础研究[D]. 杭州:浙江大学, 2011.
- [16] 孙磊. 分离高碳脂肪酸分子蒸馏工艺技术研究[J]. 中国高新技术企业, 2014(14):24-25.
- [17] 孙红翠. 分离高碳脂肪酸分子蒸馏工艺技术研究[D]. 山东 淄博:山东理工大学, 2011.
- [18] 王飞, 唐伟强. 基于响应面法脱出核桃油毛油中游离脂肪酸的研究[J]. 包装与食品机械, 2017, 35(2):22-25.
- [19] 林文, 史益强, 黄德春, 等. 分子蒸馏分离米糠毛油中游离脂肪酸的工艺研究[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(2):68-73.
- [20] 吕宗莹, 曾桂凤, 周永生, 等. 分子蒸馏提纯 C₂₂-三酸二丁一甲酯的研究[J]. 中国油脂, 2014, 39(10):74-77.
- [21] 王昌禄, 吴志建, 郭剑霞, 等. 分子蒸馏纯化亚油酸的工艺条件优化[J]. 天津科技大学学报, 2010, 25(5):17-20.
- [22] 陈颖娣. 超临界 CO₂ 萃取 α -亚麻酸及相平衡研究[D]. 武汉:武汉工程大学, 2010.
- [23] LÓPEZ M J C, CAMPRA M P, RAMIREZ F A, et al. Screening of lipases for enzymatic concentration of γ -linolenic acid (GLA) from seed oils [J]. J Food Lipids, 2006, 13(4):362-374.
- [24] 段一凡, 龚志华, 朱海燕, 等. 茶叶籽不饱和脂肪酸加工新工艺技术研究[J]. 中国农学通报, 2017, 33(15):139-143.
- [25] 张小伟. 二氧化碳超临界萃取法提取核桃中油酸研究[J]. 广东化工, 2017, 44(6):40-41.
- [26] 杨亦文, 吴彩娟, 王宪达, 等. 超临界流体色谱法制备高纯度 EPA-EE 和 DHA-EE[J]. 高等化学工程学报, 2004, 18(3):293-296.
- [27] 谭韩英, 陈振林, 杨军君, 等. 超临界 CO₂ 萃取红瓜子仁油工艺及其脂肪酸组成分析[J]. 中国油脂, 2017, 42(11):24-27.
- [28] AKANBI T O, ADCOCK J L, BARROW C J. Selective concentration of EPA and DHA using *Thermomyces lanuginosus* lipase is due to fatty acid selectivity and not regioselectivity[J]. Food Chem, 2013, 138(1):615-620.
- [29] PAN X X, XU L, ZHANG Y, et al. Efficient display of active *Geotrichum* sp. lipase on pichia pastoris cell wall and its application as a whole-cell biocatalyst to enrich EPA and DHA in fish oil[J]. J Agric Food Chem, 2012, 60(38):9673-9679.
- [30] RUPANI B, KODAM K, GADRE R, et al. Lipase-mediated hydrolysis of flax seed oil for selective enrichment of α -linolenic acid[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2012, 114(11):1246-1253.
- [31] VALVERDE L M, MORENO P A G, CERDAN L E, et al. Concentration of docosahexaenoic and eicosapentaenoic acids by enzymatic alcoholysis with different acyl-acceptors[J]. Biochem Eng J, 2014, 91:163-173.
- [32] VALVERDE L M, MORENO P A G, CALLEJON M J J. Concentration of eicosapentaenoic acid (EPA) by selective alcoholysis catalyzed by lipases[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2013, 115(9):990-1004.
- [33] 李金章, 王玉明, 薛长湖, 等. 脂肪酶催化乙酯甘油酯酯交换制备富含 EPA 和 DHA 的甘油三酯[J]. 中国油脂, 2011, 36(1):13-15.
- [34] HONG S I, MA N, NO D S, et al. Enrichment of DHA from tuna oil in a packed bed reactor via lipase-catalyzed esterification[J]. J Am Oil Chem Soc, 2014, 91(11):1877-1884.
- [35] MIRANDA K, BAEZAJIMENEZ R, NORIEGA-RODRIGUEZ J A, et al. Optimization of structured diacylglycerols production containing ω -3 fatty acids via enzyme-catalysed glycerolysis of fish oil[J]. Eur Food Res Technol, 2013, 236(3):435-440.